

TI Maleimidobenzoic esters and their use in radiation-hardenable coating

IN Mileo, Jean C.; Sillion, Bernard

PA Institut Francais du Petrole, des Carburants et Lubrifiants; Commissariat

a l'Energie Atomique

SO Fr. Demande, 14 pp.

CODEN: FRXXBL

DT Patent

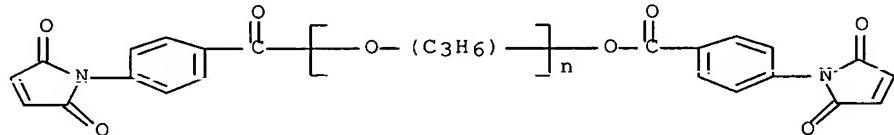
LA French

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	FR 2206317	A1	19740607	FR 1972-40799	19721116
	FR 2206317	B1	19751107		
PRAI	FR 1972-40799		19721116		

AB Maleimidobenzoates of nonarom. polyols are useful in radiation-cureable coatings. Thus, heating 212.7 g dimer acid (Empol 1014, acid no. 195) and 89.6 g 2-amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol [77-86-1] 10-24 hr at 180.degree. to acid no. 0 gives a tetrakis(hydroxymethyl) bioxazoline deriv. Heating this polyol 7.45, p-maleimidobenzoyl chloride 5.18, and hydroquinone 0.012 g in 30 ml PhMe 30 min at 70.degree. and 3 hr at reflux gives an ester. Exposing a mixt. of 5.0g this ester and 5.0 g Bu acrylate [141-32-2] at 7.5 cm to 6 Mrad 500 KeV electron beams gives a 210 .mu. coating with pencil hardness H.

CN Poly[oxy(methyl-1,2-ethanediyl)], .alpha.-[4-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)benzoyl]-.omega.-[[4-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)benzoyl]oxy]- (9CI) (CA INDEX NAME)



(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.206.317

(21) N° d'enregistrement national
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

72.40799

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- (22) Date de dépôt 16 novembre 1972, à 10 h 20 mn.
(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 23 du 7-6-1974.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.) C 07 d 27/00//C 07 d 99/00; C 08 g 17/00, 39/00;
C 09 d 3/00.
(71) Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, DES CARBURANTS ET LUBRIFIANTS,
1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92502 Rueil-Malmaison et COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE, résidant en France.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire :
- (54) Esters maléimido-benzoïques, leur préparation et leur emploi dans des compositions de revêtement radio-durcissables.
- (72) Invention de : Jean-Claude Mileo et Bernard Sillion.
- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

L'invention concerne de nouveaux composés présentant des groupements esters insaturés, leur préparation et leurs emplois, notamment dans la préparation de compositions de revêtement durcissables par irradiation.

Le développement des accélérateurs d'électrons de moyenne énergie (200-750 KeV) a contribué depuis quelques années à accroître l'intérêt d'un aspect particulier de la polymérisation induite par des radiations ionisantes : le durcissement des films de vernis ou peintures. Dans la plupart des cas, ces vernis sont constitués par une solution d'un polymère de faible masse moléculaire, qui renferme des doubles liaisons éthyléniques, dans un monomère vinylique, comme par exemple une solution d'une résine de polyester insaturé, tel que le polyphthalomaléate de glycol, dans du styrène. Au cours de l'irradiation d'une telle solution, il se produit une copolymérisation réticulante (par pontage entre les chaînes du polymère au moyen des motifs du monomère, qui sert d'agent réticulant) qui conduit à l'obtention d'un produit infusible et insoluble.

L'intérêt principal de la mise en oeuvre d'une telle technique est qu'elle permet un durcissement rapide des compositions traitées, se produisant à la température ambiante, ce qui se révèle particulièrement avantageux dans le cas où les compositions sont appliquées sous forme de films sur un substrat.

Il est donc particulièrement intéressant de pouvoir fournir des substances susceptibles d'être copolymérisées avec des monomères vinyliques, pour former des compositions durcies dont les propriétés sont toujours mieux adaptées aux utilisations auxquelles on les destine.

L'invention a pour objet de fournir de telles substances et plus particulièrement, des composés à groupements esters insaturés dérivant d'acides maléimido-benzoïques.

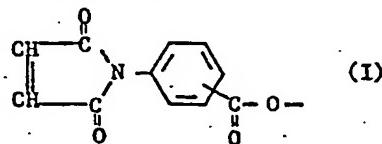
Elle a également pour objet de décrire une méthode de préparation de ces nouveaux composés à groupements esters insaturés.

Elle a encore pour objet de fournir de nouvelles compositions durcissables, consistant en des mélanges de ces composés à groupements esters insaturés avec au moins un monomère insaturé polymérisable, mono- ou polyfonctionnel et/ou au moins un polymère d'addition ou de condensation, saturé ou insaturé.

Elle a enfin pour objet de décrire l'utilisation de ces nouvelles compositions, notamment dans la préparation de vernis, de laques et peintures, qui peuvent être durcis avantageusement sous l'action d'un rayonnement ionisant, en particulier d'un faisceau d'électrons d'énergie moyenne.

D'une manière générale, les composés à groupements esters

insaturés de l'invention sont caractérisés en ce que, résultant de l'estérification ou de la transestérification d'un composé polyhydroxylé au moyen d'un composé carboxylique choisi parmi les acides méta- et para-maléimido-benzoïques et leurs dérivés fonctionnels, ils présentent au moins deux groupements qui répondent à la formule :



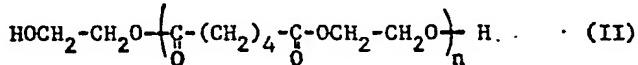
Par composé polyhydroxylé, on entend tout composé possédant au moins 2 groupements hydroxyle portés par des atomes de carbone aliphatisques ou alicycliques, en excluant les groupements hydroxyle phénoliques.

10 Les composés polyhydroxylés considérés dans l'invention peuvent être de nature variée. Ils peuvent consister en des composés monomères, oligomères ou polymères présentant, de préférence, une masse moléculaire moyenne d'au moins 200. On les désignera, dans la suite, par le terme de "résines polyhydroxylées".

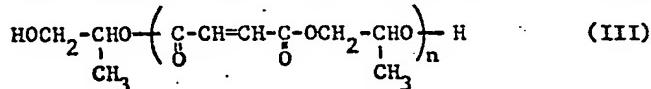
15 Ainsi, la "résine polyhydroxylée" peut consister plus particulièrement en un poly-(oxyalkylène) glycol, comme par exemple un poly-(oxyéthylène) glycol ou un poly-(oxypropylène) glycol, ayant de préférence une masse moléculaire de 200 à 4000.

Elle peut aussi consister en un polyester à terminaisons hydroxyle formé entre un polyalcool (diol, triol, térol, etc...) et un composé dicarboxylique, qui peut être aliphatique saturé, comme par exemple l'acide adipique ou l'acide sébacique, aliphatique insaturé, comme par exemple l'anhydride maléique ou un acide gras dimérisé, ou aromatique, comme par exemple l'anhydride phthalique. On citera à titre d'exemples :

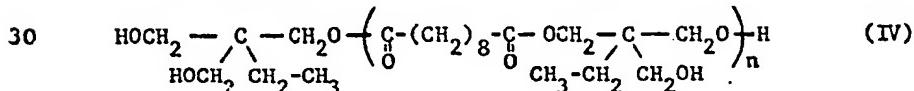
25 - Les polyesters de l'acide adipique et de l'éthylèneglycol de formule :



- Les polyesters de l'anhydride maléique et du propylèneglycol de formule :



- et les polyesters de l'acide sébacique et du triméthylolpropane de formule :



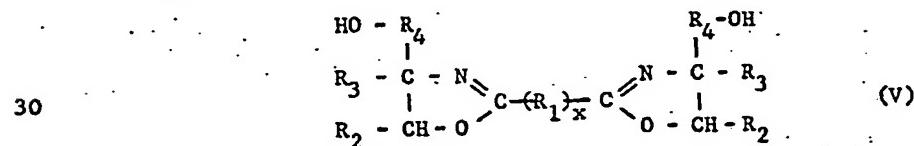
le nombre n étant, dans chacune de ces formules, égal ou supérieur à 1.

La "résine polyhydroxylée" peut encore consister en un polymère (ou copolymère) d'addition hydroxylé. Dans ce cas, elle peut en particulier résulter de la (co)polymérisation radicalaire d'un (ou d'au moins deux) monomère(s) vinylique(s) qui présente (ou dont l'un au moins présente) dans sa structure moléculaire au moins un groupe hydroxyle. Le terme "monomère vinylique" doit être pris ici dans son sens large : il désigne en général un monomère présentant un groupe terminal $\text{CH}_2=\text{C}-$.

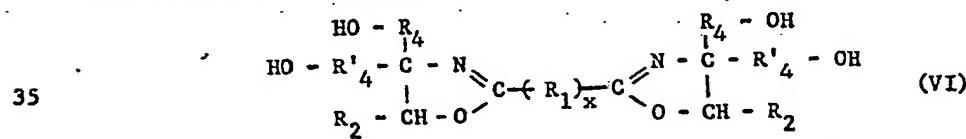
Comme exemples de monomères à groupe hydroxyle, on peut citer l'alcool allylique, l'acrylate d'hydroxy-2 éthyle, l'acrylate d'hydroxy-2 propyle, le méthacrylate d'hydroxy-2 éthyle, le méthacrylate d'hydroxy-2 propyle. Ces monomères peuvent être copolymérisés avec d'autres monomères vinyliques tels que ceux qui seront indiqués plus loin. Comme exemples spécifiques de copolymères d'addition hydroxylés, on peut citer : les copolymères alcool allylique-styrène et les copolymères méthacrylate de méthyle-acrylate d'éthyle-méthacrylate d'hydroxy-2 éthyle.

A noter que des polymères (ou copolymères) d'addition hydroxylés peuvent aussi résulter, non plus de la (co)polymérisation de monomères dont au moins une partie présente des groupes hydroxyle, mais d'une réaction postérieure à la polymérisation. C'est ainsi que l'on peut obtenir des copolymères à groupements hydroxyle libres, par exemple par hydrolyse partielle de polymères (copolymères poly(acétate de vinyle)-alcool polyvinyle), par hydroxylation de polymères de diènes, par traitement avec un excès de glycol d'un copolymère tel qu'un copolymère styrène-anhydride maléique, ou par toute autre méthode appropriée.

La "résine polyhydroxylée" de départ peut encore consister, selon l'invention, en une polyhydroxy-bis-oxazoline répondant soit à la formule générale :



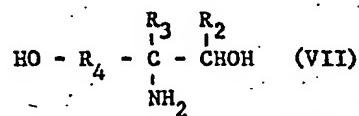
soit à la formule générale :



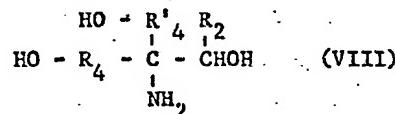
dans lesquelles R_1 représente un radical hydrocarboné divalent aliphatique, alicyclique ou aromatique, qui renferme de préférence 1 à 48 atomes de carbone, le nombre x pouvant prendre les valeurs 0 et 1 ; R_2 et R_3 représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné monovalent aliphatique, ali-

cyclique ou aromatique, qui renferme de préférence de 1 à 10 atomes de carbone ; R₄ et R'₄ représentent chacun un radical hydrocarboné divalent aliphatic, alicyclique ou aromatique, qui renferme de préférence de 1 à 10 atomes de carbone.

5 Ces polyhydroxy-bis-oxazolines ont été décrites par la demanderesse dans la demande de brevet français EN 71 03 684, déposée le 3 Février 1971 et dans la demande de première addition EN 72 06 977, déposée le 29 février 1972. Elles peuvent être obtenues, en particulier, par réaction d'un acide dicarboxylique de formule générale HOOC-(R₁)_x-COOH ou d'un dérivé 10 d'un tel acide (ester, halogénure ou anhydride) avec un amino-alcool de formule générale :



ou avec un amino-alcool de formule générale :



15 où R₁, R₂, R₃, R₄, R'₄ et x sont définis comme précédemment.

La "résine polyhydroxylée" peut enfin consister en le produit de l'estérification, partielle ou totale, d'un polyol par un acide gras monocarboxylique, porteur de fonctions hydroxyle, tel que par exemple le triricinoléate de glycéroïl (huile de ricin), ou encore en le produit de l'estérification partielle d'un polyol par un acide gras monocarboxylique quelconque.

20 Pour préparer les composés à groupements esters insaturés de l'invention, on fait réagir en général une "résine polyhydroxylée" telle que définie ci-dessus avec un composé carboxylique choisi parmi les acides méta- et para-maléimido-benzoïques et leurs dérivés fonctionnels (chlorures d'acide, esters d'alkyle ou d'aryle), dans des conditions usuelles d'estérification ou de transestérification, les quantités des réactifs étant telles qu'au moins deux des fonctions hydroxyle (ou les deux fonctions hydroxyle) de ladite résine polyhydroxylée soient estérifiées.

25 Selon l'invention, les composés à groupements esters insaturés, tels qu'ils ont été définis précédemment, peuvent être utilisés pour la préparation de nouvelles compositions de revêtement durcissables, par mélange avec un ou plusieurs monomères insaturés polymérisables (monomères vinyliques) mono- ou polyfonctionnels, et/ou un ou plusieurs polymères d'addition ou de condensation servant de comonomères lorsqu'ils sont insaturés ou de simples plastifiants lorsqu'ils sont saturés.

Dans les compositions de revêtement de l'invention, on utilise de préférence des composés à groupements esters insaturés qui présentent plus particulièrement une teneur en insaturations éthyléniques de 0,3 à 5 (ou plus), et plus avantageusement de 1 à 3,5 unités pour 1000 unités de poids moléculaire.

5 Comme monomères insaturés (vinyliques) utilisables, on peut citer :

- les oléfines α , par exemple celles qui renferment de 2 à 20 atomes de carbone.
- 10 - les composés acryliques et méthacryliques, tels que, par exemple, les acrylates et les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'éthyl-2-hexyle et de cyclohexyle, le diméthacrylate d'éthylène-glycol, le diméthacrylate de butylène-glycol, le triméthacrylate de glycérol, le triméthacrylate de triméthylolpropane, le tétraméthacrylate de pentaérythritol,
- 15 - 1'hexaméthacrylate de dipentaérythritol, 1'acrylonitrile, les acides acrylique ou méthacrylique, le méthacrylate de (β .diéthylamino)-éthyle ou le méthacrylate de glycidyle.
- les composés vinyliques proprement dits, tels que, par exemple, les halogénures de vinyle ou de vinylidène (par exemple, le chlorure de vinyle), l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le laurate de vinyle, le N-vinyl-caprolactame, le N-vinyl-butyrolactame, le N-vinylsuccinimide, la méthylvinylcétone, la vinylpyridine, le vinyl-isobutyléther, le styrène, le méthylstyrène, le vinylnaphtalène ou le divinylbenzène.
- 20 - les composés allyliques tels que, par exemple, l'alcool allylique, l'éther diallylique du triméthylolpropane, le cyanurate de triallyle ou le phtalate de diallyle.
- 25 -

Comme polymères d'addition ou de condensation insaturés ou non, qui peuvent être présents dans les compositions durcissables de l'invention, on peut citer, à titre d'exemples, les résines maléiques, les résines acryliques, les résines vinyliques, les résines alkydes modifiées, les résines époxy modifiées par l'acide acrylique et certains polymères à insaturations de type acrylique pendantes.

Les proportions des divers constituants peuvent varier dans de larges limites. Par exemple, pour les compositions constituées d'un ester maléimido-benzoïque et d'un ou plusieurs monomères insaturés polymérisables, l'ester maléimido-benzoïque représente, par exemple de 5 à 90 % et, plus avantageusement de 35 à 75 % du poids de la composition globale.

Pour les compositions qui contiennent, à côté de l'ester maléimido-benzoïque au moins un polymère d'addition ou de condensation,

insaturé ou non, l'ester maléimido-benzoïque représente par exemple, au moins 5 % du poids de la composition globale.

Les compositions de revêtement telles que décrites ci-dessus peuvent contenir en outre des dérivés plastifiants monomères, des composés 5 stabilisants vis-à-vis de la chaleur ou de la lumière ultraviolette, ainsi que divers pigments et charges.

Elles peuvent être appliquées sur des substrats de nature variée (bois, métal, matière plastique, verre, bitume ou ciment par exemple) avant d'être soumises aux conditions et/ou agents de durcissement.

10 Leur durcissement est réalisé généralement par un processus de copolymérisation radicalaire réticulante, qui peut être effectué suivant les techniques traditionnelles, comme, par exemple, par l'emploi d'initiateurs usuels tels que les peroxydes, les hydroperoxydes, certains persols ou certains composés azoïques, en présence ou non d'activateurs tels que le naphténate de 15 cobalt ou le diacétate de dibutylétain, et à une température plus ou moins élevée.

Plus avantageusement, le durcissement peut être effectué par l'action d'un rayonnement ionisant, c'est-à-dire par copolymérisation radio-chimique. L'intérêt principal de la mise en oeuvre d'un tel procédé est qu'il 20 permet un durcissement rapide des compositions traitées, se produisant à la température ambiante, ce qui se révèle particulièrement avantageux dans le cas où les compositions sont appliquées sous forme de films sur un substrat.

Le rayonnement ionisant consiste de préférence en un faisceau d'électrons dont l'énergie est comprise entre environ 100 000 et 750 000 électron-volts.

Par exemple, une composition durcissable selon l'invention est appliquée sur un substrat sous la forme d'un film de plusieurs dizaines à quelques centaines de microns d'épaisseur. La pièce ainsi constituée est soumise à l'action du faisceau d'électrons, par exemple en plusieurs passages, 30 jusqu'à ce qu'elle ait reçu une dose de rayonnement convenable. La dose pour laquelle le revêtement est sec est en général de quelques Megarads (Mrad), l'irradiation pouvant cependant être poursuivie après durcissement.

Pour diminuer la dose minimale nécessaire au durcissement, il est possible d'introduire au sein de la composition durcissable à traiter, 35 des catalyseurs tels que des phosphines ou des arsines.

En outre, selon l'invention, d'autres formes de rayonnement peuvent être utilisées, comme par exemple les rayons γ ou les rayons X.

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration et ne doivent en aucune manière être considérés comme limitatifs.

Exemple 1 :

Stade 1-A : Préparation de la tétrahydroxyméthyl-4,4',4"-bis-oxazoline dérivée de l' "Empol 1014" (Marque déposée)

5 Dans un ballon muni d'un dispositif d'agitation mécanique, d'un tube à barbottage d'azote et d'une courte colonne reliée à un réfrigérant descendant, on place un mélange de 212,7 g d'un acide gras dimère disponible dans le commerce sous le nom d' "Empol 1014" (indice d'acide expérimental : 195) et 89,6 (0,74 mole) d'amino-2 hydroxyméthyl-2 propanediol-1,3.

10 Le mélange réactionnel est chauffé en 2 heures à 180°C, puis maintenu à cette température jusqu'à ce que la quantité théorique d'eau soit éliminée et que l'indice d'acide du mélange soit voisin de zéro (de 10 à 24 heures environ). Le produit se présente comme un liquide très visqueux, dont le spectre infrarouge est en accord avec la structure attendue.

15 Stade 1-B : Préparation d'un para-maléimidobenzoate de la tétrahydroxyméthyl-4,4',4"-bis-oxazoline précédente

Dans un ballon muni d'un dispositif d'agitation mécanique, d'un tube à barbottage d'azote et d'un réfrigérant ascendant surmonté d'une garde à chlorure de calcium, on place un mélange de 7,45 g (environ 0,01 mole) de la bis-oxazoline obtenue précédemment, 5,18 g (0,022 mole) de chlorure de para-maléimido-benzoïque (que l'on peut préparer selon des procédés classiques, en particulier par réaction du chlorure de thionyle sur l'acide p.maléimido-benzoïque, comme décrit dans le Jour. of Org. chem. vol. 22, p. 1709, 1957), 0,012 g d'hydroquinone et 30 cm³ de toluène anhydre. Le mélange est chauffé à 70°C pendant 30 minutes, puis au reflux du toluène pendant 3 heures.

25 On rajoute ensuite 0,006 g d'hydroquinone, puis le toluène est évaporé sous pression réduite.

30 Stade 1-C : On prépare une composition filmogène par dissolution de 5,0 g de la bis-oxazoline modifiée obtenue au stade 1-B ci-dessus dans 5,0 g d'acrylate de butyle. Cette composition est appliquée, à l'aide d'un filmographe, sur des panneaux d'acier inoxydable de 10 x 20 cm. Les panneaux sont soumis à l'action d'un faisceau d'électrons engendré par un accélérateur. Les conditions d'irradiation sont les suivantes :

35 Energie moyenne du faisceau : 500 keV

Intensité du courant : 160 microampères

Atmosphère : Azote

Distance fenêtre-échantillon : 7,5 cm

Vitesse du chariot : 2,4 cm/sec.

Pour une dose de 6 Mrad (en 6 passages) :

- épaisseur moyenne du revêtement sec : 210 microns

- dureté immédiate au crayon : H

Exemple 2 :

On répète l'Exemple 1-C, sauf que la partie monomère (50 % en poids de la composition globale) n'est plus constituée par de l'acrylate de butyle mais par du styrène.

5 Pour une dose de 6 Mrad (en 6 passages) :

- épaisseur moyenne du revêtement sec : 185 microns
- dureté immédiate au crayon : H

Exemple 3 :

En opérant comme dans l'Exemple 1-B, on traite 8,0 g d'un copolymère styrène-alcool allylique ("RJ 100" ; Monsanto ; 5,7 % en poids de groupements hydroxyle libres ; poids moléculaire 1600) par 4,71 g (0,02 mole) de chlorure de para-maléimido-benzoyle, en solution dans 30 cm³ de toluène anhydre et en présence de 0,012 g d'hydroquinone.

A la fin de la réaction, on rajoute au mélange 0,006 g d'hydroquinone, puis 15 on évapore le toluène sous pression réduite.

On prépare une composition filmogène par dissolution de 5,0 g du copolymère ainsi modifié dans 5,0 g d'acrylate de butyle. Cette composition est appliquée sur des panneaux d'acier inoxydable que l'on irradie dans des conditions identiques à celles décrites dans l'Exemple 1-C.

20 Le revêtement est sec dès 3 Mrad.

Exemple 4 :

On répète l'Exemple 3, sauf que la partie monomère (50 % en poids de la composition globale) n'est plus constituée par de l'acrylate de butyle mais par du styrène.

25 Le revêtement est sec dès 3 Mrad.

Exemple 5 :

Dans un appareil identique à celui de l'Exemple 1-B, on chauffe un mélange de 22,22 g d'un polypropylène glycol commercial (Poids moléculaire : 2222), 4,71 g (0,02 mole) de chlorure de para-maléimido-benzoyle, 0,014 g d'hydroquinone 30 et 50 cm³ de chlorobenzène anhydre pendant 30 minutes à 70°C puis 3 heures au reflux.

A la fin de la réaction, on évapore le chlorobenzène sous pression réduite, après avoir rajouté 0,005 g d'hydroquinone.

On prépare une composition filmogène par dissolution de 7,0 g de l'ester para-maléimido-benzoïque ainsi préparé, dans 3,0 g de styrène. Cette composition est appliquée sur des panneaux d'acier inoxydable que l'on irradie dans des conditions identiques à celles décrites dans l'Exemple 1-C. Le revêtement est sec dès 3 Mrad. Il a l'aspect caoutchouteux.

Exemple 6 :

40 Stade 6-A : Dans un ballon muni d'un dispositif d'agitation mécanique, d'un

- tube à barbottage d'azote et d'une courte colonne reliée à un réfrigérant descendant, on place un mélange de 28,23 g (0,150 mole) d'acide azélaïque, 41,06 g (0,306 mole) de triméthylolpropane et 0,10 g d'acide p.toluène-sulfonique. Le ballon est chauffé de manière que la température à l'intérieur soit de 110 à 120°C pendant environ 24 heures. On termine la réaction par chauffage à la même température sous pression réduite pendant 3 heures. L'indice d'acide du diester ainsi obtenu est de 2,7 mg KOH pour 1 g de produit. Son indice d'hydroxyle est de 0,932 fonction OH pour 100 g de produit (Calculé : 0,951).
- 10 Stade 6-B : Dans un appareil identique à celui de l'Exemple 1-B, on chauffe un mélange de 8,41 g (0,02 mole) du diester tétrahydroxylé obtenu au stade 6-A ci-dessus, 11,31 g (0,048 mole) de chlorure de p.maléimido-benzoyle, 0,028 g d'hydroquinone et 50 cm³ de chlorobenzène anhydre, pendant 30 minutes à 70°C puis 3 heures au reflux.
- 15 A la fin de la réaction, on évapore le chlorobenzène sous pression réduite, après avoir rajouté 0,010 g d'hydroquinone.
- Stade 6-C : On prépare une composition filmogène par dissolution de 6,0 g d'ester para-maléimido-benzoïque ainsi préparé dans 4,0 g d'acrylate de butyle. Cette composition est appliquée sur des panneaux d'acier inoxydable que l'on irradie dans des conditions identiques à celles décrites dans l'Exemple 1-C.
- Le revêtement est sec dès 3 Mrad.
- Pour une dose de 8 Mrad (en 8 passages) :
- épaisseur moyenne du revêtement sec : 155 microns
 - dureté immédiate au crayon : 3H
 - dureté au pendule de Persoz (après 24 heures) : 205 secondes.
- Exemple 7 :
- On répète l'Exemple 6-C, sauf que la partie monomère (40 % en poids de la composition globale) n'est plus constituée par l'acrylate de butyle mais par du styrène.
- Le revêtement est sec dès 3 Mrad.
- Exemple 8 :
- Stade 8-A : On répète l'Exemple 6-A, sauf que l'acide azélaïque est remplacé par une quantité équimoléculaire d'"Empol 1014" (voir Exemple 1-A). L'indice d'acide du diester ainsi obtenu est de 0,4 mg KOH pour 1 g de produit. Son indice d'hydroxyle est de 0,508 fonction OH pour 100 g de produit (calculé : 0,503).
- Stade 8-B : Comme dans l'Exemple 6-B on traite 16,00 g (environ 0,02 mole) diester tétrahydroxylé ainsi préparé par 11,31 g (0,048 mole) de chlorure

p-maléimidobenzoyle, en solution dans le chlorobenzène.

Stade 8-C : On prépare une composition filmogène par dissolution de 6,0 g de l'ester p.maléimido-benzoïque préparé au stade 8-B ci-dessus, dans 4,0 g d'acrylate de butyle. Appliqué sur des panneaux d'acier et irradié comme dans l'Exemple 1-C, le revêtement est sec dès 5 Mrad.

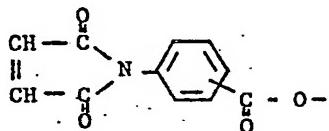
5 Exemple 9 :

On répète l'Exemple 8-C, sauf que la partie monomère (40 % en poids de la composition globale) n'est plus constituée par de l'acrylate de butyle mais par du styrène.

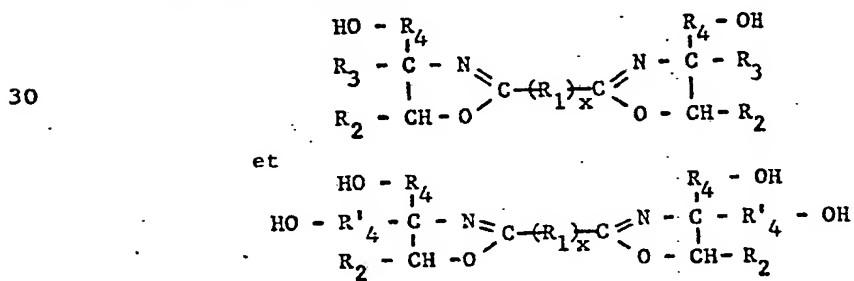
10 Le revêtement est sec dès 5 Mrad.

Revendications

1/ Un composé résultant de l'estérification ou de la transestérification d'un composé polyhydroxylé au moyen d'un composé carboxylique choisi parmi les acides méta- et para-maléimido-benzoïques et leurs dérivés fonctionnels et présentant au moins deux groupements qui répondent à la formule :



- 5 2/ Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé polyhydroxylé présente une masse moléculaire moyenne d'au moins 200 et possède des groupements hydroxyle portés par des atomes de carbone aliphatiques ou alicycliques, en excluant les hydroxyles phénoliques.
- 10 3/ Composé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé polyhydroxylé consiste en un poly-(oxyalkylène) glycol.
- 15 4/ Composé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé polyhydroxylé consiste en un polyester à terminaisons hydroxyle formé entre un polyalcool et un composé dicarboxylique.
- 20 5/ Composé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé polyhydroxylé est un polymère ou un copolymère d'addition polyhydroxylé.
- 25 6/ Composé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polymère ou copolymère d'addition hydroxylé résulte de la polymérisation radicalaire d'un monomère vinylique présentant au moins un groupe hydroxyle ou de la copolymérisation radicalaire d'un tel monomère avec au moins un autre monomère vinylique.
- 30 7/ Composé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polymère ou le copolymère d'addition hydroxylé résulte de l'hydroxylation d'un polymère ou d'un copolymère d'addition.
- 35 8/ Composé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé polyhydroxylé consiste en une polyhydroxy-bis oxazoline répondant à l'une des formules générales :



dans lesquelles R_1 est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés divalents aliphatiques, alicycliques et aromatiques, x prend l'une des valeurs 0 et 1, R_2 et R_3 sont choisis, chacun, parmi l'atome d'hydrogène et les radicaux hydrocarbonés monovalents aliphatiques, alicycliques et aromatiques, et 5 R_4 et R'_4 sont choisis, chacun, parmi les radicaux hydrocarbonés divalents aliphatiques, alicycliques et aromatiques.

- 9/ Composé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que le composé polyhydroxylé résulte de l'estérification au moins partielle d'un polyol par un acide gras monocarboxylique porteur d'au moins une fonction hydroxyle.
- 10/ Composé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé polyhydroxylé résulte de l'estérification partielle d'un polyol par un acide gras monocarboxylique.
- 11/ Composé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il 15 présente une teneur en insaturations éthyléniques de 0,3 à 5 unités pour 1000 unités de poids moléculaire.
- 12/ Composé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la teneur en insaturations éthyléniques est de 1 à 3,5 unités pour 1000 unités de poids moléculaire.
- 20 13/ Procédé de préparation d'un composé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on fait réagir, dans des conditions usuelles d'estérification ou de transestérification un composé polyhydroxylé avec un composé carboxylique choisi parmi les acides méta- et para-maléimido-benzoïques et leurs dérivés fonctionnels, en quantités relatives telles qu'au moins deux des fonctions hydroxyle dudit composé polyhydroxylé soient estérifiées.
- 25 14/ Une composition de revêtement, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un composé selon l'une des revendications 1 à 12 et au moins un autre constituant choisi parmi les monomères insaturés et les polymères d'addition et de condensation, saturés et insaturés.
- 30 15/ Composition selon la revendication 14/ caractérisée en ce qu'elle comprend de 5 à 90 % en poids d'au moins un composé selon l'une des revendications 1 à 12 et au moins un monomère insaturé choisi parmi les oléfines- α , les composés acryliques, les composés vinyliques et les composés allyliques.
- 35 16/ Composition selon la revendication 14, caractérisée ence qu'elle comprend au moins 5 % en poids d'au moins un composé selon l'une des revendications 1 à 12 et au moins un constituant choisi parmi les polymères d'addition et de condensation, saturés et insaturés.
- 17/ Une composition caractérisée en ce qu'elle résulte du durcissement d'une

composition de revêtement selon l'une des revendications 14 à 16.

18/ Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que ledit durcissement est effectué par action d'un rayonnement ionisant.

19/ Composition selon la revendication 18, caractérisée en ce que le rayonnement ionisant est un faisceau d'électrons dont l'énergie est de 100 000 à 5 750 000 électron-volts.